

DERWENT-ACC-NO: 1988-158981

DERWENT-WEEK: 198823

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Nickel-iron based alloy for making thin film magnetic head etc. - contains molybdenum, chromium, copper and/or niobium etc.

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

The Ni-Fe base alloy comprises by wt. 35-85% Ni, 3-15% one or more of Mo, Cr, Cu, and Nb, 1% or less Al, 300 ppm or less Ca and/or Mg, 30 ppm or less (O), 30 ppm or less N, and balance Fe. The alloy may also contain 1% or less Ti.

Title - TIX (1):

Nickel-iron based alloy for making thin film magnetic head etc. - contains molybdenum, chromium, copper and/or niobium etc.

Standard Title Terms - TTX (1):

NICKEL IRON BASED ALLOY THIN FILM MAGNETIC HEAD CONTAIN MOLYBDENUM
CHROMIUM
COPPER NIOBIUM

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-100148

⑬ Int.Cl. ¹	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和63年(1988)5月2日
C 22 C 19/03		E - 7518-4K	
C 23 C 14/00		8520-4K	
	14/14	8520-4K	
H 01 F 10/14		7354-5E	審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 蒸着用 Ni - Fe 基合金

⑯ 特願 昭61-246217
 ⑰ 出願 昭61(1986)10月16日

⑱ 発明者 長島義悟 岡山県玉野市八浜町八浜100-12
 ⑲ 発明者 出川通 岡山県倉敷市藤戸町天城2465-31
 ⑳ 出願人 三井造船株式会社 東京都中央区築地5丁目6番4号
 ㉑ 代理人 弁理士 重野剛

明細書

1. 発明の名称

蒸着用 Ni - Fe 基合金

2. 特許請求の範囲

(1) Ni 35~85重量%、Mo、Cr、Cu 及びNbよりなる群から選ばれる1種又は2種以上3~15重量%、Al 1重量%以下、Ca及び/又はMg 300 ppm以下、O 30 ppm以下、N 30 ppm以下を含有し、残部が実質的にFeであることを特徴とする蒸着用Ni - Fe基合金。

(2) Ni 35~85重量%、Mo、Cr、Cu 及びNbよりなる群から選ばれる1種又は2種以上3~15重量%、Al 1重量%以下、Ti 1重量%以下、Ca及び/又はMg 300 ppm以下、O 30 ppm以下、N 30 ppm以下を含有し、残部が実質的にFeであることを特徴とする蒸着用Ni - Fe基合金。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は蒸着用 Ni - Fe 基合金に係り、特にその高透磁率を利用したヘッド材や磁気記録材料の下地材料として用いられる薄膜の製造に好適な蒸着用 Ni - Fe 基合金に関する。

[従来の技術]

非磁性基板上に磁性合金薄膜を形成した磁気記録材料は周知である。

この磁気記録材料の薄膜を製造する方法としては、スパッタリングや真空蒸着、イオンプレーティング等の蒸着法が広く用いられている。

特にスパッタリング法は、均一な内部組成で一定の合金元素を含んだターゲット材が得られさえすれば、スパッタリング装置内の圧力をコントロールしながら組成的に均一な薄膜を得ることができる点で有利である。

磁性合金薄膜を形成する強磁性合金としては、ニッケル合金、コバルト合金、鉄合金などが従来より用いられているが、これらのうち、Ni - Fe 基合金は、透磁率が大きいことから種々のものが実用されている。例えばNi - Fe 系の 35

～90% Ni 合金は高い透磁率を有する合金という意味でバーマロイ (Permalloy) と称され、特に 70～80% Ni 合金はバーマロイ A (PA) と称し、弱磁場で初透磁率 μ_0 、最大透磁率 μ_m が大きい。特に近年は薄膜ヘッドと共に、垂直磁気記録材料の下地材として注目されている。

ところで、バーマロイの大きな透磁率は高温度（約 600°C 以上）から急冷して得られるので、製品の特性が不均一になりやすい。この欠点を改善するために、Mo, Cr, Cu, Nb などの元素を加えて規則格子の生成を抑制し、徐冷状態で極めて大きな透磁率が再現性よく得られている。

【発明が解決しようとする問題点】

従来より用いられている磁性合金について種々検討を重ねたところ、酸素、窒素、硫黄、炭素、その他金属酸化物等の介在物が比較的多量に含まれており、得られる薄膜の磁気特性に多大な悪影響をもたらすことが認められた。

【問題点を解決するための手段】

本発明は上記従来の実情に鑑み、不純物含有量

する問題を解決し、高特性磁性薄膜を得るべく、観察検討を重ねた結果、蒸着用 Ni - Fe 基合金中に、特定量の Ca 及び / 又は Mg と Al 及び / 又は Ti 及び Ti とを含有させることにより、不純物含有量の少ない合金が得られ、しかも Ca 及び / 又は Mg と Al 及び / 又は Ti とによるゲッタ作用により、蒸着雰囲気中のガス成分をも低減し、極めて高純度で高特性の磁性薄膜を得ることができることを見出し、本発明を完成させた。

以下、本発明につき詳細に説明する。

なお、本明細書において、「%」は「重量%」を表すものである。

本発明の蒸着用 Ni - Fe 基合金は、真空蒸着あるいはスパッタリング、イオンプレーティング等の蒸着用材料として用いられ、磁性薄膜の製造等に利用されるものであって、その組成は、下記の通りである。

Ni : 35～85%

Mo, Cr, Cu 及び Nb の 1 種以上 :

3～15%

の少ない高特性磁性薄膜を安定かつ効率的に得ることができる蒸着用 Ni - Fe 基合金を提供すべくなされたものであって、

Ni 35～85 重量%、Mo, Cr, Cu 及び Nb よりなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上 3～15 重量%、Al 1 重量% 以下、Ca 及び / 又は Mg 300 ppm 以下、0.30 ppm 以下、N 30 ppm 以下を含有し、残部が実質的に Fe であることを特徴とする蒸着用 Ni - Fe 基合金、

及び

Ni 35～85 重量%、Mo, Cr, Cu 及び Nb よりなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上 3～15 重量%、Al 1 重量% 以下、Ti 1 重量% 以下、Ca 及び / 又は Mg 300 ppm 以下、0.30 ppm 以下、N 30 ppm 以下を含有し、残部が実質的に Fe であることを特徴とする蒸着用 Ni - Fe 基合金、

を要旨とするものである。

即ち、本発明者は、蒸着用合金の不純物に起因

Fe : 残部

Al : 1% 以下

Ti : 含有せず（第 1 の発明）あるいは 1% 以下（第 2 の発明）

Ca 及び / 又は Mg : 300 ppm 以下

O : 30 ppm 以下

N : 30 ppm

以下に本発明の合金組成の限定理由について説明する。

本発明の蒸着用 Ni - Fe 基合金において、Ni は 35～85% とする。これは、この範囲の Ni 含有率にて、極めて高い透磁率が得られるためであって、好ましい Ni 含有率は 70～85%、特に 78.5% とすることにより、著しく高い透磁率が得られる。

Mo, Cr, Cu, Nb は、前述の如く、透磁率の改善、磁気特性の改善に有効に作用する。しかしながら、その含有量があまりに多過ぎると Ni - Fe 基合金の高透磁率特性に悪影響を及ぼすことから、その含有量は 3～15%、好ましく

は Mo 3~8%、Cr 3~15%、Cu 5~15%、Nb 3~15%とする。

本発明の蒸着用 Ni-Fe 基合金の Ni と上記 Mo、Cr、Cu、Nb の成分比(%)の具体例としては、下記のようなバーマロイ C 級合金系のものが挙げられる。

1040 合金：72Ni-14Cu-3Mo
-Fe

ミューメタル：77Ni-5Cu-4Mo
-Fe

Cr-バーマロイ：78.5Ni-3.8Cu
-Fe

Mo-バーマロイ：79Ni-4Mo-Fe

スパーバーマロイ：79Ni-5Mo-Fe

ハードバーム：79Ni-9Nb-Fe

A₂ 及び Ti₁ は、合金の溶製を行なう際に、Ca、Mg と共に合金の清浄化に作用し、また蒸着雰囲気中にてガス成分を捕捉するゲッタ作用を有する。ただし、A₂、Ti₁ はその量があまりに多過ぎ、合金特性に影響を及ぼす量であっては好

Ca 及び / 又は Mg の含有量は少な過ぎても Ca、Mg による十分な清浄化作用及びゲッタ作用が現れない。このようなことから、Ca、Mg 含有量は、各々、5~100 ppm の範囲、好ましくは各々 10~50 ppm の範囲とするのが好ましい。なお、Ca は CaO ないし CaO-A₂O₃ の形態では本発明の効果は表し得ず、同様に、Mg は MgO の形態では本発明の効果を表し得ないことから、合金中の Ca、Mg の存在形態は金属 Ca、金属 Mg であることが重要である。

合金中の O、N の量が多いと、蒸着に使用した際に、蒸着雰囲気の真空度を悪化させたり、また良好な蒸着が行なえず、高特性の磁性薄膜が得られない。このため、合金中の O 含有量は 30 ppm 以下、好ましくは 20 ppm 以下、N 含有量は 30 ppm 以下、好ましくは 20 ppm 以下とする。

なお、本発明において、Si、Mn、P、S 等の不純物が合金中に不可避的に含有されるのは、

ましくなく、このため本発明においては、各々 1% 以下とする。当然のことながら、A₂、Ti₁ は、その量があまりに少な過ぎると上記清浄化作用及びゲッタ作用による十分な効果が得られない。本発明においては、A₂ 0.005~0.5%、あるいは、A₂ 0.005~0.5% 及び Ti₁ 0.5% 以下、より好ましくは A₂ 0.05~0.2%、あるいは、A₂ 0.05~0.2% 及び Ti₁ 0.2% 以下とするのが望ましい。なお、A₂ 又は Ti₁ は、固溶 A₂ 又は固溶 Ti₁ の形態で合金中に存在することにより、本発明の効果を表するものであるので、A₂ 又は Ti₁ の存在形態は固溶状態であることが重要である。

Ca 及び Mg は前述の如く A₂ 及び / 又は Ti₁ と共に合金の清浄化に作用し、またゲッタ作用を表す。Ca 及び Mg は、その含有量があまりに多過ぎると合金特性に影響を及ぼし、また、金属間化合物の析出により合金を脆くすることがある。このため、本発明においては Ca 及び / 又は Mg の含有量は 300 ppm 以下とする。一方、

特に問題とはならないが、上述したことと同様の理由から、本発明において、合金中の他の不純物はできるだけ少なくするのが良く、例えば、Si 含有量は 0.1% 以下、Mn 含有量は 0.05% 以下、P 含有量は 50 ppm 以下、S 含有量は 10 ppm 以下とするのが好ましい。

このような本発明の蒸着用 Ni-Fe 基合金は、例えば、以下に説明する方法に従って製造することができる。

即ち、まず、合金化のための Ni、Fe、Mo、Cr、Cu 及び Nb の 1 種以上、A₂、場合により更に Ti₁ の金属又は合金材料を、内面が CaO 耐火材で構成された容器中で、真空又はアルゴン等の不活性ガス雰囲気等の非酸化性雰囲気にて、常法例えば高周波あるいは低周波誘導加熱法等で加熱して溶解することにより、所望の組成の合金浴湯を得る。

本発明において、用いられる容器の内面を構成する CaO 耐火材としては、カルシア (CaO)、ラルナイト (安定化 2CaO·

SiO_2)、メルウェイナイト ($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)、アノルサイト ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ならびに CaO を富化したドロマイド等が挙げられるが、特に、電融カルシアが好適である。

このようなカルシア質炉材は、その CaO 含有率が 40% 以上、特に 60% 以上のものが好ましい。

CaO は高融点であると共に、高温で極めて安定であり、溶製にあたり、金属酸化物を生成して溶湯を不純物により汚染することがなく、高精錬な溶湯を得ることが可能とされる。

特に、 CaO 含有量の高い CaO 質耐火材で内面が構成された容器を用いた場合には、脱O、脱S、脱介在物等の精錬作用も奏され、極めて有利である。

しかも、溶湯中に Al_2O_3 あるいは Al_2O_3 及び Ti_1 が存在するため、溶湯中の脱O、脱Sが行なわれ、これに伴って脱Nも起こる。また、炉壁材の CaO と Al_2O_3 との反応により溶湯中への Ca の溶

Al_2O_3 、特に $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は溶湯の脱S能が高く、脱Sが良好に進行する。

このように、 Al_2O_3 により脱Oが、また Al_2O_3 の還元作用により生じた活性な $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ や CaO により脱Sが行なわれる。

また、耐火材が $\text{CaO} - \text{MgO}$ 系の容器を用いて溶製を行なった場合、 Ca と共に Mg の溶出も見られ、溶湯中に金属態 Mg が残留し、 Ca と同様に蒸着時にゲッタ作用を奏し、その効果を補完し、更に強力なものとする。即ち、炉壁の MgO は



となり、生じた Mg の一部が合金中に残留する。

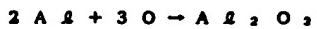
また溶湯中の N は前述の Al_2O_3 と CaO との反応により生じた Ca 等の蒸発(沸騰)等に伴って溶湯中から離脱し、溶湯中の N 量も低減される。

Ti_1 が加わった場合、 Al_2O_3 の作用を補完し、更に Al_2O_3 と同様の作用により脱O、脱S、脱Nを行

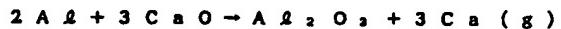
出もおこる。即ち、 Al_2O_3 は溶湯中の O 及び炉壁の CaO と溶湯中の S と反応して



となって生じた O と反応して、

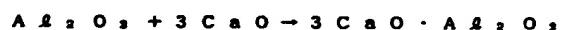


となり、 Al_2O_3 を生じる。また溶湯中の Al_2O_3 は炉壁の CaO と反応して



となり、これによっても Al_2O_3 が生じる。(この場合、生じた Ca は、ガスとなって系外に抜けるが、一部が合金中に残留して、本発明の合金の Ca 含有量を満足させる。)

Al_2O_3 は次式の如く炉壁の CaO と反応して、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 又は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の活性な層が炉壁表面に形成される。



この $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $3\text{CaO} \cdot$

なう。

従って、内面が CaO 質耐火材で構成された容器中で溶製を行なうことにより、本発明の低O、低N含有量の Ni - Fe 基合金を容易に得ることができる。

ところで、本発明においては、内面が CaO 質耐火材で構成された容器中にて溶製する際に、 Al_2O_3 あるいは Al_2O_3 及び Ti_1 を冷却固化後の Al_2O_3 あるいは Al_2O_3 及び Ti_1 残留量が本発明の範囲、即ち、 Al_2O_3 1% 以下あるいは Al_2O_3 1% 以下及び Ti_1 1% 以下となるように添加するのであるが、溶製に用いる容器の内面を、特に CaO 及び MgO (MgO 含有率 80 ~ 15%) のカルシア系耐火物よりなるものとすることにより、 Al_2O_3 あるいは Al_2O_3 及び Ti_1 の添加により、溶湯中へ Ca だけでなく Mg の溶出も認められ、得られる合金中の Ca 、 Mg 含有量を容易に本発明の範囲即ち 300 ppm 以下とすることができます。

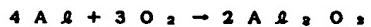
このようにして得られた合金溶湯を、常法に従って非酸化性雰囲気下で鋳造する。

このような方法によれば、Ni 35~85%、Mo、Cr、Cu及びNbよりなる群から選ばれる1種又は2種以上3~15%、Al 1%以下、場合により更にTi 1%以下、Ca及び/又はMg 300 ppm以下、O 30 ppm以下、N 30 ppm以下を含有し、残部が実質的にFeである本発明の蒸着用Ni-Fe基合金を極めて容易に製造することができる。

【作用】

本発明の蒸着用Ni-Fe基合金は、O、N含有量が少ないため、高特性の磁性薄膜を得ることができる。

また、本発明の蒸着用Ni-Fe基合金に含有されるAl及びTi、Ca、Mgは、真空蒸着又はスパッタリング等の蒸着雰囲気中にて、



のように反応して、雰囲気中のガス成分を低下さ

スパッタリング装置仕様

マグネットロンタイプ高周波スパッタリング装置

最大出力：1 kW

到達真空度：10⁻⁷ torr

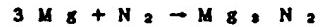
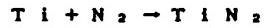
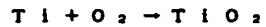
ターゲット寸法：100 mm (φ) × 3 mm (t)

第1表
(Ca, Mg, O, Nはppm、他は%) (n.d:検出できず)

合金No	1	2	3	4	5	6	7	8
Ni	78.8	77.3	79.1	78.8	78.9	78.1	78.8	79.1
Mo	5.1	4.2	—	—	5.2	4.3	—	—
Cr	—	—	—	3.8	—	—	—	—
Cu	—	5.1	—	—	—	4.8	—	—
Nb	—	—	8.7	—	—	—	8.5	—
Fe	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
Al	0.08	0.08	0.08	0.12	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
Ti	<0.002	<0.002	0.08	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
Ca	12	18	25	11	n.d	n.d	n.d	n.d
Mg	n.d	28	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
O	12	6	13	8	125	79	235	185
N	3	2	3	3	65	42	65	85
参考	実施例				比較例			

せる、いわゆるゲッタ作用を奏する。

Ti、Mgについても同様にそれぞれAl、Caの作用を下式のように補完して良好なゲッタ作用を奏する。



このため、蒸着時の薄膜形成安定性及び形成速度を向上させると共に、得られる薄膜は高純度で磁気特性が大幅に改善され、高特性薄膜を高生産効率で製造することを可能とする。

【実施例】

以下、実施例について説明する。

実施例1

第1表に示す組成のNi-Fe基合金を蒸着用材料として用い、下記仕様のスパッタリング装置にて、直径10 cmのガラス基盤上に各3回ずつ薄膜を形成した。なお、基盤加熱温度は150°Cとした。

スパッタ電力、アルゴンガス圧を変えて、各蒸着用材料により形成された薄膜の膜厚を調べた結果を、それぞれ第1図、第2図に示す。

第1図、第2図より、本発明の蒸着用Ni-Fe基合金は、バッチごとのバラツキが少なく、均質な上に膜形成効率が高いことが認められる。

実施例2

実施例1で用いたスパッタリング装置及び基盤を用い、第1表のNo. 1~8の蒸着用合金にて、Ar圧又は基板加熱温度を変えて、それぞれ3 μm厚さの薄膜を3回ずつ形成して高透磁率薄膜を作成した。なお、スパッタ電圧は500 Wで行なった。

得られた高透磁率材料薄膜の保磁率Hcを調べ、基盤加熱温度又はAr圧との関係をそれぞれ第3図、第4図に示す。

第3図及び第4図より、本発明の蒸着用Ni-Fe基合金によれば、極めて保磁率の低い高透磁率な磁性材料がバラツキなく安定して得られることが認められる。また、基盤加熱等の生産上手数

がかかる工程も省略することができ、工業上極めて有利となる。

実施例 3

実施例 2において、No. 1 及び 2 の合金材料より基盤加熱温度 200°C、Ar 壓 4×10^{-2} torr にて得られた高透磁率材料について、その磁気特性を調べた結果を第 2 表に示す。第 2 表には同時に比較合金 No. 5、6 の値も示した。

第 2 表

合 金 No	初 透磁率	最 大 透磁率	保 持 力 (エール スラッド)	磁 束 密 度	備 考
1	59000	450000	0.013	9000	実施例
5	36000	210000	0.021	8300	比較例
2	62000	380000	0.015	7800	実施例
6	31000	200000	0.019	7200	比較例

アルゴン圧、スパッタ時間と得られる膜厚との関係を示す。第 3 図及び第 4 図は実施例 2 で得られた結果を示すグラフであって、それぞれ、基盤加熱温度、アルゴン圧と磁気記録材料の保磁率との関係を示す。

代理人弁理士重野剛

第 2 表より、本発明の蒸着用 Ni - Fe 基合金により得られる高透磁率材料はヒステリシス特性に優れ、透磁率が高く、極めて高特性のものであることが認められる。

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明の蒸着用 Ni - Fe 基合金は、O、N 含有量が少ない上に、Al 及び Ti と Ca 及び / 又は Mg によるゲッタ作用により、蒸着雰囲気中のガス成分が大幅に低減される。

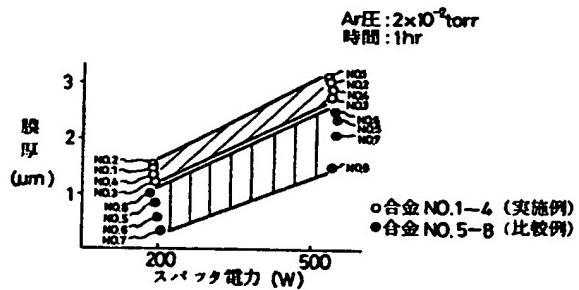
このため、蒸着による膜形成安定性及び膜形成速度が向上されるとともに、得られる薄膜は高純度で極めて磁気特性に優れたものとなる。

従って、本発明の蒸着用 Ni - Fe 基合金によれば、高特性薄膜を高効率で得ることができ、本発明の蒸着用 Ni - Fe 基合金は、高透磁率材料の薄膜製造用蒸着材料として極めて有用である。

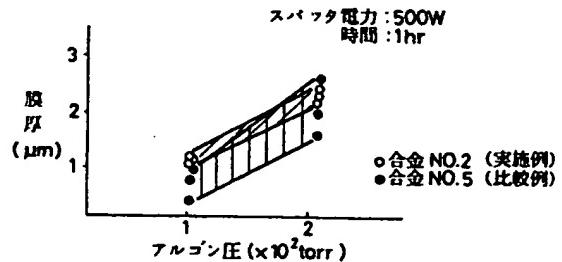
4. 図面の簡単な説明

第 1 図、第 2 図は実施例 1 で得られた結果を示すグラフであって、それぞれ、スパッタ電圧、ア

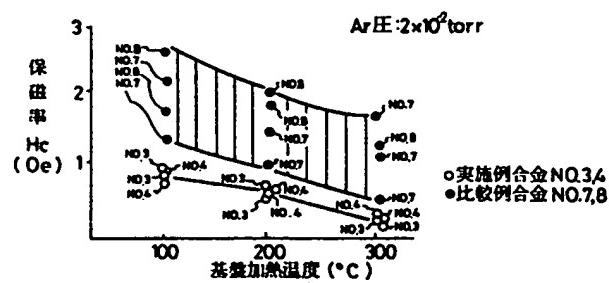
第 1 図



第 2 図



第3図



第4図

